

(12) **UK Patent Application** (19) **GB** (11) **2 258 258** (13) **A**

(43) Date of A publication 03.02.1993

(21) Application No 9215569.6

(22) Date of filing 22.07.1992

(30) Priority data

(31) 9116277 (32) 27.07.1991 (33) GB

(71) Applicant

David Brankling  
5 Spring Tyne, Westhill, Skene,  
Aberdeenshire, AB32 6NH, United Kingdom

(72) Inventor

David Brankling

(74) Agent and/or Address for Service

Murgitroyd & Company  
373 Scotland Street,  
Glasgow, G5 8QA, United Kingdom

(51) INT CL<sup>6</sup>

C09K 7/06

(52) UK CL (Edition L)

E1F FGP

(56) Documents cited

None

(58) Field of search

UK CL (Edition K) E1F FGP

INT CL<sup>6</sup> C09K

On-line data base: WPI

(54) Drilling fluid emulsion composition

(57) A drilling fluid composition in which the continuous phase of an emulsion comprises a linear alkyl benzene. Preferably the alkyl group has from 4 to 40 carbon atoms.

GB 2 258 25

1    "Drilling Fluid"

2

3    This invention relates to drilling fluid for use in the  
4    drilling of wells.

5

6    Drilling fluids are circulated down a wellbore during  
7    well drilling operations. The fluid is usually pumped  
8    down a central drillstring, passes through the drill  
9    bit into the wellbore and then returns to the surface.  
10   The fluid is then recovered, solid materials extracted,  
11   processed and reused.

12

13   Drilling fluids are required to remove rock cuttings  
14   generated during the boring process, to lubricate and  
15   cool the drill bit and maintain the integrity of the  
16   hole. Physical properties of the drilling fluid such  
17   as viscosity, density, salinity and filtrate loss may  
18   be modified by chemical addition as necessary.

19

20   One major problem which occurs in the use of water  
21   based drilling fluids is the hydration of rock being  
22   drilled; this is particularly acute when the interval  
23   contains clays and shales. These materials exhibit a  
24   great affinity for water and adsorption leads to  
25   swelling of the rock with resultant stresses leading to

1 collapse of the borehole or loss of structure.

2

3 Such failures lead to wellbore expansion, stuck pipe,  
4 excessive rheology, and general drilling problems.

5

6 A second problem with water based drilling fluids which  
7 is particularly prevalent in the North Sea is the  
8 drilling of so called "salt stringers ". These  
9 intervals comprise regions of high concentrations of  
10 water soluble salts such as sodium, magnesium and  
11 potassium chloride which will dissolve in the drilling  
12 fluid and lead to hole enlargement, washout and general  
13 failure of the wellbore.

14

15 One solution to the above problems has been the use of  
16 so called "salt saturated" solutions in which a soluble  
17 salt, usually sodium chloride, is dissolved at maximum  
18 concentration in the aqueous medium and used as the  
19 drilling fluid base. Such solutions limit shale  
20 hydration and prevent further dissolution of drilled  
21 salts into the fluid.

22

23 However, salt saturated solutions are expensive, have  
24 limitations on the density range which may be used and  
25 limit the number of additives which may be used to  
26 control the properties of the drilling fluid.

27

28 A second and more widely applied solution involves the  
29 use of oil based drilling fluids which are usually  
30 formulated with mineral oils. These fluids comprise a  
31 salt-containing aqueous phase which is tightly  
32 emulsified into an external oil phase by the use of  
33 suitable surfactants.

34

35 Oil based drilling fluids therefore present to the

1 surface of drilled rocks an inert oil phase which will  
2 not hydrate shale nor dissolve salt. Further, cuttings  
3 recovered from oil based fluids are covered with a thin  
4 film of oil which prevent hydration and breakage.

5

6 Oil based drilling fluids have a much wider range of  
7 density, rheology, thermal stability and application  
8 than salt saturated or water based fluids and are  
9 widely used.

10

11 However, disposal of rock cuttings which contain a  
12 significant proportion of water insoluble oil,  
13 especially by disposal through marine dumping at the  
14 drill site, is becoming environmentally unacceptable.

15

16 In attempts to upgrade the performance of water based  
17 fluids further additives have been used to attempt to  
18 control shale hydration, for example potassium  
19 chloride, polyacrylamide, polyglycerols, carboxymethyl  
20 derivatives, gilsonite, calcium chloride and sodium  
21 silicate. However, none of these systems have proved  
22 to match the performance of oil based fluids and  
23 importantly have minimal effect in preventing solution  
24 of salt sections.

25

26 There exists a need for an environmentally acceptable  
27 alternative to oil based drilling fluid which exhibits  
28 control of both shale hydration and salt dissolution  
29 and which may be used over the density range covered by  
30 oil based fluids.

31

32 Currently-used oil based drilling fluids are described  
33 as "low toxicity" by virtue of the highly refined  
34 nature of the base oils which contain only a small  
35 percentage of aromatic compounds which can be harmful

1 to marine life or to the product handler. However,  
2 such fluids are very poorly degraded and will remain as  
3 a persistent contaminant at disposal sites for many  
4 years.

5  
6 "Low toxicity" oils are produced by a series of  
7 fractionation and occasionally solvent  
8 extraction/precipitation processes from crude oils and  
9 hence contain a broad range of molecular structures  
10 only a small number of which are biodegradable.

11  
12 However, hydrocarbons having similar structures to  
13 mineral oil may be prepared synthetically by  
14 polymerisation of ethylene or other unsaturated gases  
15 and liquids in manufacturing processes such as the  
16 Shell higher olefins process (SHOP). The resultant  
17 polyalphaolefins (PAO) are high purity compounds which  
18 because of the linear structure are highly  
19 biodegradable. Such a property would make a highly  
20 desirable alternative fluid to conventional mineral oil  
21 based drilling fluids.

22  
23 However, another desirable property of the oil  
24 component of an oil based drilling fluid is that the  
25 oil should have a high flash point to ensure safety in  
26 use and a low freezing point to enable liquid handling  
27 under the low temperatures experienced during winter  
28 use or in low temperature regions of the world.

29  
30 The flash point of a polyalphaolefin increases as the  
31 molecular weight increases but unfortunately the  
32 freezing point also rapidly increases such that liquid  
33 handling becomes difficult.

34  
35 In addition polyalphaolefins contain a reactive

1 unsaturate terminal grouping which is prone to  
2 oxidation, polymerisation and undesirable reactions  
3 which can lead to a change in the physical properties  
4 of the fluid and could cause problems during the  
5 drilling process.

6  
7 Other highly refined mineral oils such as liquid  
8 paraffins or polyalphaolefins stabilised by  
9 hydrogenation to yield liquid paraffins also suffer  
10 from the problem of high freezing point in high flash  
11 point fractions.

12  
13 According to the present invention there is provided  
14 drilling fluid comprising an emulsion whose continuous  
15 phase comprises a linear alkyl benzene (LAB).

16  
17 The LAB is selected to replace the mineral oil content  
18 of conventional oil based drilling fluids in which the  
19 oil phase may consist of naphthenic, paraffinic and  
20 aromatic oils such as diesel, refined base oils, liquid  
21 paraffins and polyalphaolefins.

22  
23 Linear alkyl benzenes provide a high flash point, low  
24 freezing point, stable liquid of good biodegradability  
25 which can be advantageously used to replace mineral oil  
26 in drilling fluid.

27  
28 The resultant drilling fluid may be used to replace  
29 conventional "clean oil" drilling muds but is  
30 inherently biodegradable and may be treated or disposed  
31 of safely to the surrounding environment.

32  
33 In addition the replacement of paraffinic "clean oil"  
34 by a linear alkyl benzene considerably increases the  
35 polarity of the drilling fluid oil phase such that

les méthodes connues de l'homme de l'art, mais il est impératif d'opérer à l'abri de l'air et de l'humidité. On peut imprégner le support par un excès d'une solution contenant le composé de l'aluminium. Après un temps de contact qui peut aller de quelques minutes à quelques jours, on essore le solide et on le lave au solvant pour éliminer la portion du composé qui ne s'est pas fixée. On peut aussi, dans un mode opératoire qui est préféré, utiliser la méthode d'imprégnation à sec. On ajuste alors la concentration en aluminium de la solution en fonction de la quantité d'aluminium que l'on souhaite déposer sur le solide, de façon que le volume de cette solution soit égal ou légèrement inférieur au volume poreux du solide à imprégner. Le solvant mis en oeuvre dans cette imprégnation est de préférence un solvant organique, par exemple un hydrocarbure ou un éther. Ceci permet d'introduire de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 5 %, et encore plus avantageusement de 0,1 à 5 % en poids d'aluminium (exprimé en aluminium métal).

[0023] Après introduction du composé de l'aluminium promoteur, la préparation du catalyseur peut être terminée par un séchage, sous vide ou sous un courant de gaz de préférence inerte, à une température de 0 à 1000 °C de préférence à une température voisine de l'ambiante, de 0 à 50 °C. Aucune opération d'activation, chimique ou thermique, n'est nécessaire pour déclencher l'activité de ces catalyseurs, et la calcination est déconseillée. Il suffit de les mettre en contact avec une oléfine pour que la réaction de métathèse démarre.

[0024] Au lieu de préparer le composé  $(RO)_qAlR'_n$ , et de le mettre au contact du catalyseur supporté au rhénium, ainsi que précédemment décrit, on peut mettre ledit catalyseur supporté au rhénium directement en contact des précurseurs du composé  $(RO)_qAlR'_n$ , qui sont par exemple ROH et  $AlR'_3$ . De la même façon que précédemment, la préparation peut se terminer par un séchage.

[0025] Dans le procédé de métathèse, les oléfines susceptibles de réagir sont des monooléfines ayant de 2 à 30 atomes de carbone, par exemple l'éthylène, le propylène, les butènes, les pentènes, les hexènes, les octènes, des cyclooléfines ayant de 3 à 20 atomes de carbone, par exemple le cyclopentène, le cyclooctène, le norbornène, des polyoléfines ayant de 4 à 30 atomes de carbone, par exemple l'hexadiène-1,4, l'octadiène-1,7, des cyclopolyoléfines ayant de 5 à 30 atomes de carbone, par exemple le cyclooctadiène-1,5, le norbornadiène, le dicyclopentadiène.

[0026] D'autres oléfines susceptibles de réagir en métathèse sont les monooléfines ou les polyoléfines, linéaires ou cycliques, portant des groupes fonctionnels comme par exemple des halogènes, des éthers, des nitriles, des amines, des amides, des silanes ou des groupes ester tels que l'oléate de méthyle. Le procédé peut également mettre en oeuvre en cométathèse un mélange des oléfines précédentes.

[0027] Le procédé de métathèse selon l'invention

s'applique plus particulièrement au rééquilibrage entre elles des oléfines légères issues du craquage à la vapeur ou du craquage catalytique (FCC), telles que l'éthylène, le propylène, les butènes ou les pentènes. Il permet par exemple de produire du propylène à partir d'éthylène et d'une coupe  $C_4$  oléfinique riche en butène-2, telle qu'un raffinat-2 de vapocraquage préalablement soumis à une isomérisation après enlèvement ou transformation du butadiène et de l'isobutène. On peut aussi produire du propylène en deux étapes à partir d'une charge contenant du butène-1 et du butène-2 qui donne dans une première étape du propylène et du pentène-2, ce dernier étant dans une deuxième étape mis en contact avec de l'éthylène pour donner de nouveau du propylène ainsi que du butène-1. Il permet aussi de produire un mélange de propylène, d'isobutène, et de n-butènes riches en butène-1, à partir d'éthylène et d'une coupe  $C_5$  enrichie en pentène-2 et méthyl-2 butène-2. Il permet également de produire un mélange d'isobutène et de n-butènes riches en butène-1 à partir de propylène et d'une coupe  $C_5$  enrichie en pentène-2 et méthyl-2 butène-2.

[0028] Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre avec un catalyseur disposé en lit fixe, en lit mobile ou en lit agité, en lit fluidisé. Le catalyseur est avantageusement préparé ex-situ et donc introduit préparé dans le réacteur. Le procédé peut être réalisé en batch, en continu, ou en mode discontinu, par exemple lorsque l'écoulement du catalyseur en lit mobile est interrompu pour une étape du procédé.

[0029] Le procédé peut aussi être mis en oeuvre par distillation réactive, la réaction catalytique et la distillation des réactifs et des produits ayant lieu simultanément dans la colonne.

[0030] La colonne de distillation réactive employée dans le procédé selon l'invention peut être de n'importe quel type. Dans une disposition préférée, au moins une zone contenant le catalyseur est aménagée. La disposition mécanique du catalyseur dans la ou les zones catalytiques doit être telle qu'elle gêne le moins possible les flux de vapeur et de liquide entre les deux zones de séparation qui l'encadrent. En même temps le catalyseur doit être disposé de sorte qu'une surface suffisante soit exposée pour catalyser convenablement la réaction de métathèse. Le catalyseur peut par exemple être disposé en vrac ou en couche mince sur des plateaux perforés ou sur des grilles, ou dans des sachets suspendus ou posés sur des supports assurant leur tenue mécanique, ou de toute autre façon connue de l'homme de l'art. D'autre part, le catalyseur peut être disposé dans la colonne de manière à n'être traversé que par un flux ascendant de phase liquide. Il peut également être disposé sous forme de garnissage catalytique, suivant les différents modes de mise en oeuvre connus (tel que garnissage structuré). Les zones de séparation qui encadrent les zones catalytiques peuvent comporter des plateaux ou du garnissage. Toutes les technologies dérivées de celles-ci sont ici incluses.

[0031] A titre d'exemple de colonnes, on citera celles décrites dans les documents EP-A-0 332 525, FR-A-2 628 737, FR-A-2 684 893, US-5 221 441 et EP-466 954.

[0032] La colonne de distillation réactive est opérée dans des conditions telles qu'il s'y produit à la fois la réaction de métathèse et un fractionnement entre les diverses oléfines. Par exemple, la pression dans la colonne sera ajustée en fonction des points d'ébullition des réactifs et des produits, et de la température optimale d'utilisation du catalyseur. La température opératoire peut varier de -20 à 200 °C, de préférence de 10 à 100 °C, et la pression peut varier de 0,01 à 10 MPa, de préférence de 0,1 à 5 MPa.

[0033] Ces conditions sont également utilisables sur les autres types de réacteur pour effectuer la métathèse.

[0034] Selon l'invention, l'agent stabilisant est injecté directement (séparément) dans le réacteur, ou dans la charge entrant au réacteur, ou plus généralement dans un réactif ou un flux de recyclage entrant dans le réacteur, ou encore avec le catalyseur en circulation. L'injection est réalisée de façon continue ou discontinue selon les besoins. Elle a lieu pendant tout le temps de la réaction de métathèse. En régie générale, on introduira dans le milieu réactionnel de 0,01 à 20 %, et de préférence de 0,01 à 5 % en poids, d'agent stabilisant, et en particulier du composé d'aluminium (RO)<sub>q</sub>AlR'<sub>n</sub>, comptés par rapport au flux entrant au réacteur.

[0035] A titre illustratif, le procédé est maintenant décrit à partir de la figure 1, pour la production de propylène à partir d'éthylène et d'une coupe C<sub>4</sub> oléfinique riche en butène-2 dans une mise en oeuvre avec distillation réactive.

[0036] La colonne réactive (DR) est par exemple agencée avec des zones de réactions et de séparations alternées. Elle est alimentée par les réactifs de telle façon que ceux-ci se croisent naturellement à l'intérieur en raison de leurs points d'ébullition respectifs. Ainsi l'éthylène frais (réactif) est injecté par le conduit (1) dans le bas de la colonne réactive (DR) tandis que la charge contenant la coupe C<sub>4</sub> oléfinique riche en butène-2 est introduite dans le flux de recyclage (conduit (9) arrivant dans la zone haute de la colonne) par le conduit (2). L'agent stabilisant est introduit par un conduit (7) dans le conduit (9) et est ainsi injecté avec la charge.

[0037] En tête de la colonne réactive (DR) sort un mélange éthylène-propylène par le conduit (6). Ce mélange est séparé dans la colonne de distillation (C1), d'où sort en tête par le conduit (5) un flux d'éthylène qui est renvoyé en bas de la colonne (DR) après mélange avec l'éthylène frais du conduit (1). Une petite purge pour assurer l'élimination des traces d'éthane toujours présentes dans l'éthylène est effectuée par le conduit (4). Le propylène produit est évacué par le conduit (3) en bas de la colonne (C1).

[0038] En fond de la colonne réactive (DR) sort par le conduit (10) une coupe C<sub>4</sub> + comprenant l'ensemble des C<sub>4</sub> saturés et oléfiniques qui n'ont pas réagi, les oléfines sous-produits en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>, ainsi que l'agent stabilisant.

[0039] Une petite colonne auxiliaire (C2) alimentée par le conduit (10) sépare en tête par le conduit (8) une purge C<sub>4</sub> évitant l'accumulation d'isobutane et d'isobutène, et en fond par le conduit (9) un flux de recyclage C<sub>4</sub>. Ce flux contenant des butènes est recyclé vers la colonne (DR). Une purge de l'agent stabilisant, dont en général au moins une partie est dégradée et doit être remplacée, du n-butane et des oléfines sous-produits en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> est assurée par le conduit (11).

[0040] Dans une variante de ce schéma, illustrée par la figure 2, on peut ne pas recycler l'agent stabilisant. Le flux de recyclage des C<sub>4</sub> assuré par le conduit (9) est alors pris sur le conduit (8) en tête de la colonne (C2), dont le fonctionnement doit être adapté à cette situation. Ce flux de recyclage peut aussi être assuré par un soutirage latéral dans la colonne (C2). Le conduit (11) en fond de la colonne (C2) n'assure plus qu'une fonction de purge de l'agent stabilisant, du n-butane et des oléfines sous-produits en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>. La fonction du conduit (8) est inchangée, de même que le reste du schéma.

[0041] Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

### EXEMPLE 1 (comparatif)

#### Préparation du catalyseur :

[0042] Dans une première étape, on calcine à 300 °C sous air une alumine gamma cubique ayant une surface spécifique de 184 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux de 0,67 ml/g. Après refroidissement à température ambiante, on prélève 10 g d'alumine calcinée. On prépare une solution pour l'imprégnation du rhénium en diluant 0,24 ml d'une solution aqueuse concentrée d'acide perrhénique contenant 54 % en poids de rhénium (masse spécifique : 2,4 g/ml) dans 5 ml d'eau. Cette solution est imprégnée sur les 10 g d'alumine prélevés. Après 30 minutes de contact à température ambiante, on sèche le solide obtenu dans une étuve à 120 °C pendant une nuit. On le calcine ensuite sous un courant d'air (environ 20 l/h) séché par passage à travers un lit de tamis moléculaire, à une température de 550 °C pendant 2 heures. Pendant la période ultérieure de refroidissement, on substitue au courant d'air un courant d'azote sec. Le solide obtenu est conservé et manipulé en atmosphère d'azote sec. Sa teneur en rhénium métal est de 3 % en poids.

[0043] Dans un ballon de 250 ml placé sous atmosphère d'argon et muni d'un barreau magnétique, on introduit une solution de 0,493 g de triisobutylaluminium dans 20 ml de pentane, puis on injecte goutte-à-goutte, sous agitation et à température ambiante, une solution



de 1,095 g de di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénol dans 30 ml de pentane. Après environ 30 heures de réaction, le pentane est évaporé sous vide et l'analyse du solide blanc restant indique qu'il est constitué essentiellement par le bis-(di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-isobutylaluminium. Ce composé est remis en solution dans 5 ml d'heptane.

[0044] La solution dans l'heptane du bis-(di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-isobutylaluminium est alors imprégnée sur le solide contenant le rhénium obtenu dans la première étape. Après environ 30 minutes de contact, l'heptane absorbé sur le solide est éliminé par évaporation sous vide à température ambiante. On obtient ainsi un catalyseur de métathèse contenant 3 % en poids de rhénium et 0,67 % en poids d'aluminium (en sus de l'aluminium inclus dans l'alumine), qui est conservé en atmosphère sèche et inerte avant utilisation.

#### Utilisation en métathèse du propylène :

[0045] Les exemples 1 et 2 se rapportent à la métathèse du propylène pour donner de l'éthylène et du butène-2. Cette réaction facile à mettre en oeuvre puisqu'elle ne nécessite qu'un seul réactif, est l'inverse de la réaction décrite dans l'exemple 3 qui produit du propylène à partir d'éthylène et de butène-2. La désactivation du catalyseur est la même dans ces deux réactions.

[0046] Dans un réacteur constitué par un tube en acier inoxydable muni d'une double enveloppe avec circulation d'eau permettant la régulation de la température, on charge en lit fixe, à l'abri de l'air et de l'humidité, le catalyseur préparé ci-dessus. Du propylène liquide est injecté au moyen d'une pompe par le bas du réacteur, avec un débit de 49,6 g/h. La température est réglée à 35 °C et la pression est maintenue à 3,5 MPa au moyen d'un régulateur placé en aval du réacteur. Dans ces conditions, la conversion du propylène à la sortie du réacteur est initialement de 30 %, en un mélange équimolaire d'éthylène et de butène-2. Elle évolue au cours du temps comme indiqué dans le tableau 1. Le catalyseur a perdu la moitié de son activité au bout de 30 heures.

#### EXEMPLE 2

##### Préparation du catalyseur :

[0047] Un second lot de 10 g de catalyseur est préparé suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1.

##### Utilisation en métathèse du propylène :

[0048] On utilise le même réacteur et les mêmes procédures que dans l'exemple 1. Mais à la différence de l'exemple 1, la charge de métathèse est constituée par du propylène liquide mélangé avec 0,24 % en poids de bis-(di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-isobutylalumi-

nium. Le bis-(di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-isobutylaluminium a été préparé comme décrit dans l'exemple 1. La charge de métathèse est injectée au moyen d'une pompe par le bas du réacteur, avec un débit de 49,6 g/h. La température est réglée à 35 °C et la pression est maintenue à 3,5 MPa. Dans ces conditions, la conversion du propylène à la sortie du réacteur est initialement de 30 %, en un mélange équimolaire d'éthylène et de butène-2. Elle évolue au cours du temps comme indiqué dans le tableau 1. Le catalyseur a perdu seulement 16 % de son activité au bout de 30 heures.

Tableau 1

Temps (h)	Conversion du propylène (%)	
	Exemple 1	Exemple 2
0	30	30
10	25,8	28,9
20	20,3	27,4
30	14,6	25,6

[0049] Cet exemple illustre l'effet bénéfique apporté par l'injection en continu avec la charge du bis-(di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-isobutylaluminium.

#### EXEMPLE 3

[0050] La réaction de métathèse est conduite en colonne de distillation réactive. La colonne est constituée par un fût en acier inoxydable d'un diamètre interne de 5 cm et de 250 cm de hauteur, rempli de trois lits de garnissage, soit, dans l'ordre à partir du bas : un lit de garnissage de distillation sur 100 cm de hauteur, un lit de garnissage catalytique sur 50 cm et un lit de garnissage de distillation sur 100 cm. Chaque lit est soutenu par une grille en forme de V, rendue solidaire du fût.

[0051] Le garnissage de distillation est un garnissage non structuré, constitué d'éléments métalliques ayant l'apparence de ressorts sensiblement hélicoïdaux à spires jointives, d'une longueur de 3 mm et d'un diamètre de 1 mm, connu sous le nom de Dixon, et réputé très efficace en distillation.

[0052] Le garnissage catalytique est composé du garnissage de distillation cidessus défini et de catalyseur préparé suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1. Le garnissage catalytique est obtenu par mélange de ces deux composants, à raison de un volume de catalyseur sous forme de billes d'un diamètre moyen égal à 2 mm, et de 25 volumes de garnissage de distillation. Ce mélange est brassé manuellement dans un récipient en verre de manière à rendre homogène la répartition du catalyseur dans le garnissage de distillation.

[0053] La colonne est reliée, en pied, à un bouilleur chauffé électriquement et, en tête, à un condenseur et un ballon de reflux. Elle est rendue adiabatique par compensation des pertes thermiques, au moyen de dix éléments chauffants disposés sur toute sa hauteur. Chaque élément chauffant est commandé séparément pour que la température au voisinage immédiat de la paroi externe de la colonne soit égale à celle qui s'établit à l'intérieur de la colonne, à la même cote. Par ailleurs, la colonne est munie des capteurs et instruments nécessaires à la régulation des paramètres opératoires.

[0054] La colonne ainsi équipée est mise en fonctionnement en régime continu, sous une pression de 2 Mpa. Elle est alimentée au niveau du garnissage catalytique, à raison de 265 g/h, par une coupe oléfinique constituée principalement de butène-2 (77,3 % en poids) et de butane, dans laquelle on a dissout du bis-(di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-isobutyl-aluminium à raison de 0,24 % en poids. Le bis-(di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-isobutylaluminium a été préparé comme décrit dans l'exemple 1. Au niveau bas du garnissage catalytique, la colonne reçoit de l'éthylène avec un débit de 670 g/h. La chauffe de la colonne est régulée de manière à séparer en tête l'éthylène et le propylène. Le taux de reflux est établi à 1,8.

[0055] Dans ces conditions, après mise en régime de la colonne, on recueille d'une part, 870 g/h de distillat constitué principalement du propylène formé (34,4 % en poids) et de l'éthylène qui n'a pas réagi, et d'autre part, 61 g/h de résidu constitué par le butane qui est resté inerte dans la réaction, et par l'agent stabilisant.

[0056] Le distillat recueilli, redistillé suivant une procédure connue, donnerait finalement 300 g/h de propylène et 570 g/h d'éthylène qui serait à recycler dans la colonne de distillation réactive.

#### Revendications

1. Procédé de métathèse d'oléfines en présence d'un catalyseur et d'un agent stabilisant injecté dans le milieu réactionnel pour réduire la désactivation du catalyseur.
2. Procédé de métathèse des oléfines selon la revendication 1, caractérisé en ce que il est injecté dans le milieu réactionnel un composé de l'aluminium  $X_qAlR'_r$ , dans lequel X est un radical choisi dans le groupe formé par les alkoxydes et les aryloxydes RO-, les sulfures RS- et les amidures  $R_2N-$ , R est un reste hydrocarbyle contenant de 1 à 40 atomes de carbone, R' est un reste alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, q et r sont égaux à 1 ou 2 de telle façon que la somme q+r soit égal à 3.
3. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent stabilisant du catalyseur répond à la formule

générale  $(RO)_qAlR'_r$ , dans laquelle R est un reste hydrocarbyle choisi dans le groupe formé par les restes alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, aryle ou cycloalkyle substitués, un reste hydrocarbyle de 1 à 40 atomes de carbone, ce reste pouvant être substitué par au moins un groupe alkoxy ou au moins un halogène, et R' est choisi dans le groupe formé par les restes méthyle, éthyle, isobutyle, les restes contenant de 1 à 20 atomes de carbone, les restes contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

4. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent stabilisant répond à la formule générale  $(RO)_qAlR'_r$ , dans laquelle R est un reste hydrocarbyle choisi dans le groupe formé par les restes aryle ou aryle substitué.
5. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent stabilisant est choisi dans le groupe formé par le bis-(di-t-butyl-2, 6-méthyl-4-phénoxy)-isobutyl-aluminium, le bis-(di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-éthyl-aluminium, le bis-(di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-méthyl-aluminium.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé est réalisé avec un catalyseur en lit fixe.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le procédé est réalisé avec un catalyseur en lit mobile ou en lit agité.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le procédé est réalisé avec un catalyseur en lit fluidisé.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le procédé est réalisé dans une colonne de distillation réactive.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le procédé est réalisé dans une colonne de distillation réactive, dans laquelle le catalyseur est disposé de manière à n'être traversé que par un flux ascendant de phase liquide.
11. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent stabilisant du catalyseur est mélangé avec la charge oléfinique.
12. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que l'agent stabilisant du catalyseur est injecté séparément dans la colonne de distillation réactive.

13. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur contient au moins un élément choisi dans le groupe formé par le molybdène, le tungstène, le rhénium. 5
14. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur contient du rhénium. 10
15. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un support poreux minéral, 0,01 à 20 % en poids de rhénium sous forme oxyde, et 0,01 à 10 % en poids d'aluminium introduit sous forme d'un composé d'aluminium promoteur de formule générale  $(RO)_qAlR'_r$ , dans laquelle R est un reste hydrocarbyle contenant de 1 à 40 atomes de carbone, R' est un reste alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, q et r sont égaux à 1 ou 2 de telle façon que la somme q + r soit égale à 3. 15 20
16. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que une charge composée d'éthylène et d'une coupe  $C_4$  riche en butène-2 est mise en contact avec le catalyseur pour produire du propylène. 25
17. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que une charge composée d'éthylène et d'une coupe  $C_5$  enrichie en pentène-2 et en méthyl-2-butène-2 est mise en contact avec le catalyseur pour produire du propylène, de l'isobutène et des n-butènes. 30 35
18. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que une charge composée de propylène et d'une coupe  $C_5$  enrichie en pentène-2 et en méthyl-2-butène-2 est mise en contact avec le catalyseur pour produire de l'isobutène et des n-butènes. 40
19. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il fonctionne à une température comprise entre -20 et 200 °C et sous une pression de 0,01 à 10 MPa. 45
20. Procédé de métathèse des oléfines selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est ajouté pendant la réaction 0,01 à 20 % pds d'agent stabilisant (compté par rapport au flux entrant dans le réacteur). 50

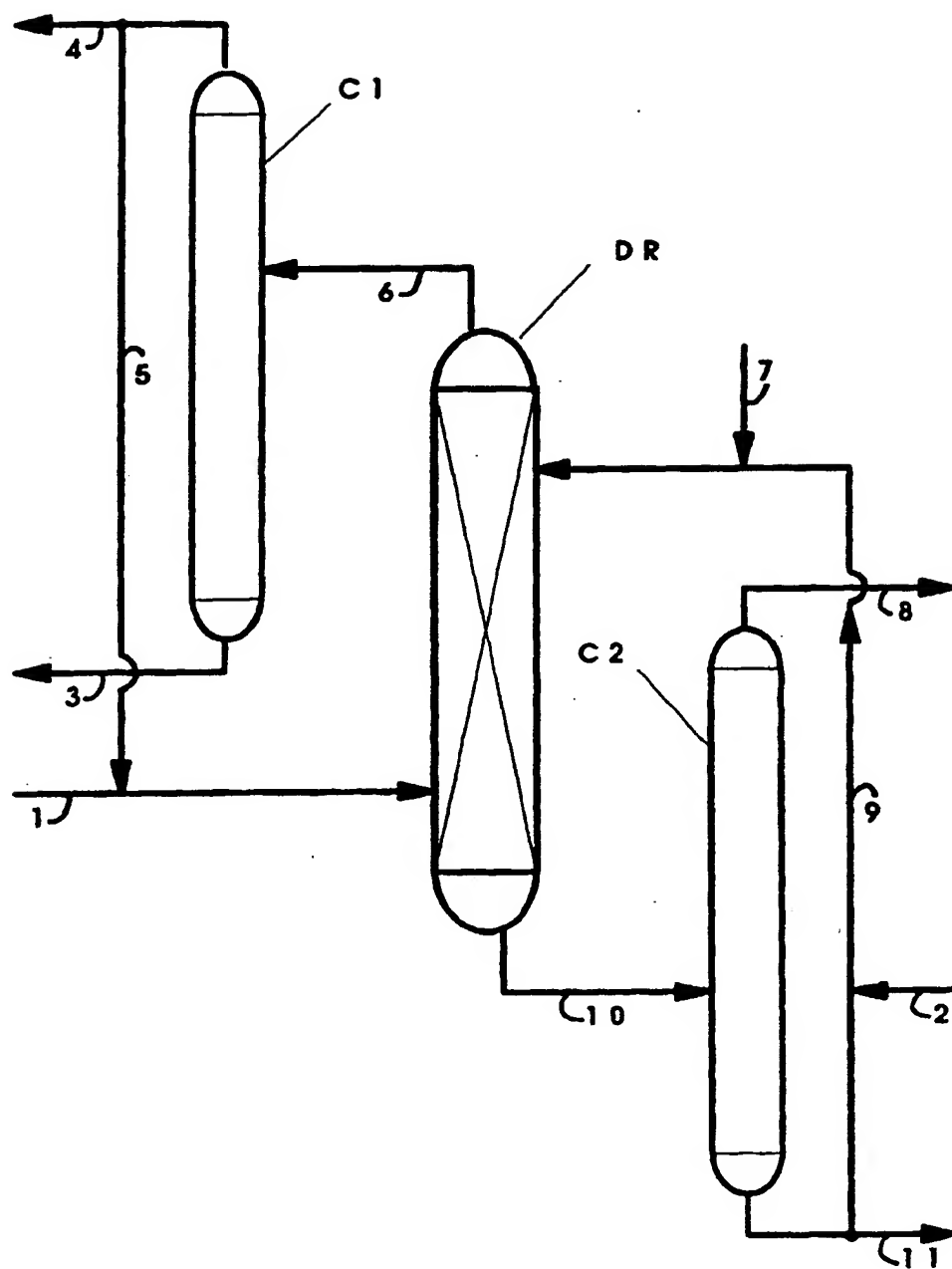


Figure 1

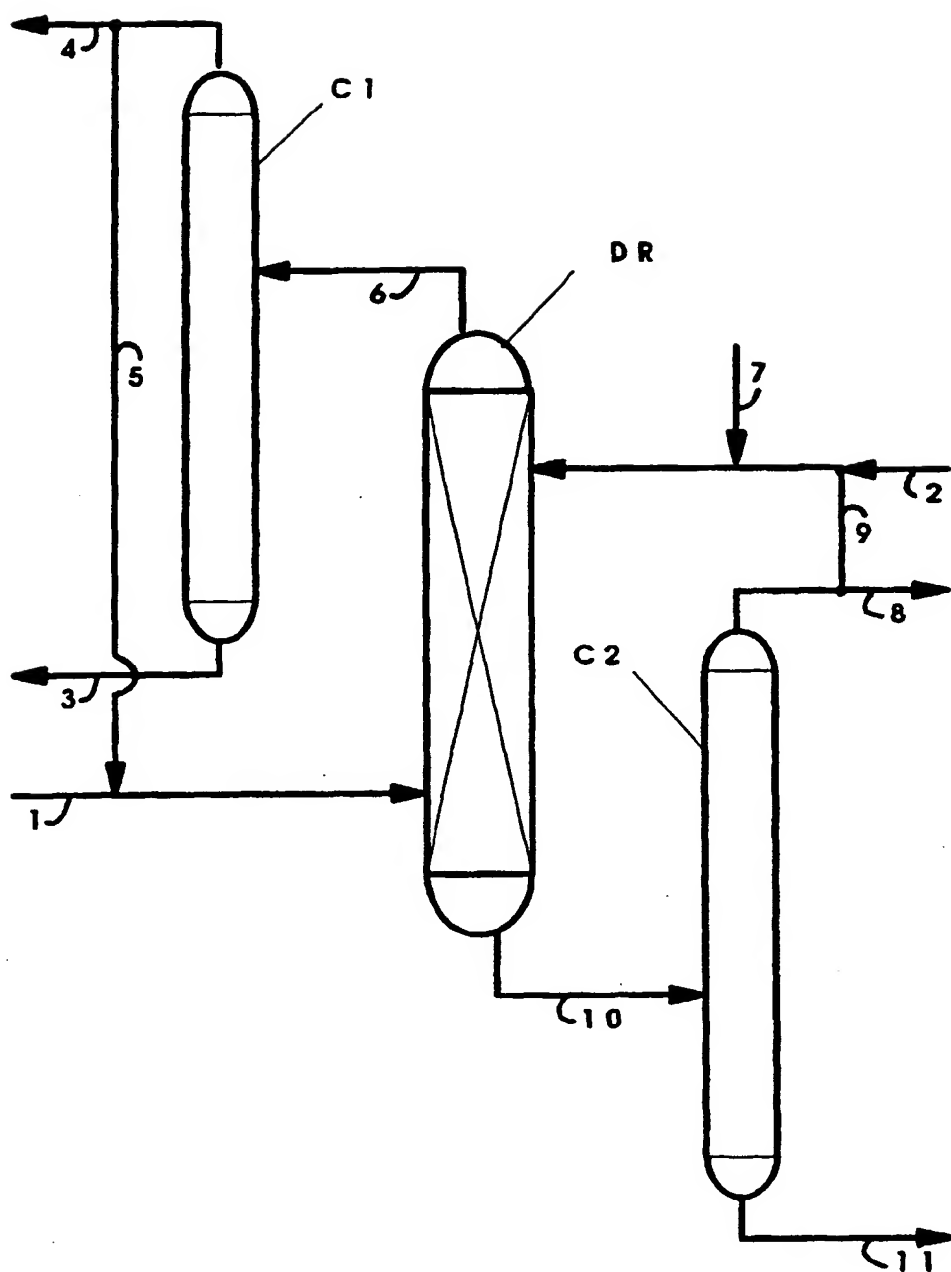


Figure 2



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 00 40 0051

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (InCL7)
D, X	EP 0 769 323 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 23 avril 1997 (1997-04-23) * colonne 3 - colonne 4; revendications *	2-6, 13-19	C07C6/04
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (InCL7)
			C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>19 avril 2000</b>	Examineur <b>Van Geyt, J</b>
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérie-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 0051

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

19-04-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0769323    A	23-04-1997	FR    2740056 A	25-04-1997
		JP    9122497 A	13-05-1997
		US    5898092 A	27-04-1999